

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-223003

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 F 6/00

識別記号

MFJ
MFL

庁内整理番号

7167-4J
7167-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月16日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポップコーンポリマーの生成抑制法

⑮ 特願 昭62-56700

⑯ 出願 昭62(1987)3月13日

⑰ 発明者 佐藤 完二 静岡県富士市富士岡580 東海電化工業株式会社吉原工場
内⑰ 発明者 西井 克 静岡県富士市富士岡580 東海電化工業株式会社吉原工場
内⑰ 発明者 伊藤 晴彦 静岡県富士市富士岡580 東海電化工業株式会社吉原工場
内

⑰ 出願人 東海電化工業株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

⑰ 代理人 弁理士 斎藤 武彦 外1名

明細書

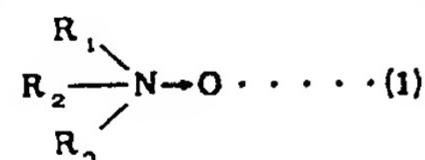
1. [発明の名称]

ポップコーンポリマーの生成抑制法

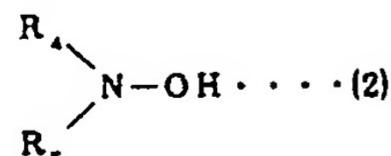
2. [特許請求の範囲]

1. モノオレフィン及び(又は)ジオレフィンの

回収又は精製系に於て、一般式(1)



(但し、式中のR₁, R₂, R₃は炭素数が5以下のアルキル基を示す)で表わされるトリアルキルアミンオキサイドと、一般式(2)



(但し、式中のR₄, R₅は炭素数が5以下のアルキル基を示す)で表わされるN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンを添加することを特徴とするポップコーンポリマーの生成を抑制する方法。

2. トリアルキルアミンオキサイドの添加量及びN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンの添加量が、

モノオレフィン及び(又は)ジオレフィンのモノマー換算の全量に対して、それぞれの重量で1~10,000ppmである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はモノオレフィン及び(又は)ジオレフィンの回収又は精製系におけるポップコーンポリマーの生成抑制法に関する。

モノオレフィン及び(又は)ジオレフィンの重合により、合成ゴムを製造する際の重合停止後の未反応モノマーの回収工程や、モノマー製造における蒸溜によるモノマーの回収又は精製工程で、しばしば偶発的に多孔質で三次元構造を持つポリマー、所謂、ポップコーンポリマーが生成する。このポップコーンポリマーは気相、液相の何れに於ても生成し、特にモノマーの濃度が高く、高温で、水分、鉄鋼等の存在下に生成し易い。

一度生成したポップコーンポリマーはこれを核として自己増殖し、装置に付着汚染し、しばしば装置及び配管を閉塞する。ポップコーンポリマー

は如何なる溶剤にも不溶であり、且つ、加熱しても溶融しない性質があり、これを除去するには、装置を解体し、機械的手段によりクリーニングする必要がある。

然し、機械的クリーニングでは、ポップコーンポリマーを完全に除去しがたく、運転を再開した場合に残存したポップコーンポリマーが更に核となって増殖し、再度装置の汚染を招来する。この様なポップコーンポリマーの生成による装置の一時停止、クリーニング等は経済的に多大な不利益を被る事になる。

例えば、ブタジエンとステレンの乳化重合による合成ゴム(SBR)の製造に際して、重合停止後の未反応ブタジエン回収の第一、第二フラッシュタンク、更に、未反応ステレンの回収工程であるストリッピング塔にポップコーンポリマーが生成する。このほかの合成ゴムの製造に際しても同様にモノマー回収工程でポップコーンポリマーが生成する。更に、モノマーの製造に於ては蒸溜によるモノマーの回収或いは精製装置等に同様にポッ

プコーンポリマーが生成する。

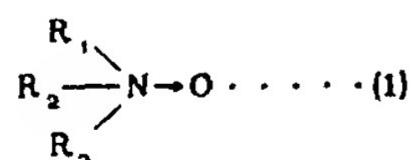
従来よりポップコーンポリマーの生成を抑制するためには多数の抑制剤が提案されている。例えば、亜硝酸塩、酸化窒素、ニトロソ化合物、ヒドロキノン及びその塩、ブチルカテコール、アルキルフェノール、硫黄化合物、芳香族アミン、アルキルアニリン-N-オキサイド、N-アルキル-N-アリールヒドロキシルアミン、N-オキシル化合物等がある。これらはいずれも効果が実質上不充分であり、且つ、多量に使用する必要がある。従って、合成ゴムの製造に於ては、これらのポップコーンポリマー生成抑制剤の多量の添加はラテックスの汚染を招き、製品品質の低下となり、更に、抑制剤の種類によっては製品を着色させる欠点がある。

モノマーの蒸溜による回収又は精製に於ては、不揮発性の抑制剤では、気相での効果が無く、揮発性の抑制剤では、多量に使用する事により製品に抑制剤が混入し、モノマー品質の低下を招く。更に、これ等従来の抑制剤は一度生成したポップコーンポリマーの増殖抑制効果が殆ど皆無である。

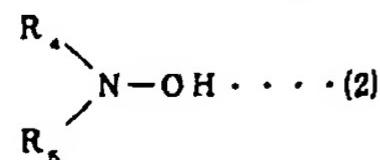
又、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミンも同様に提案されているが(特公昭41-9395、特開昭50-112304)、この抑制剤のみでは実用上充分な効果は得られず、更に、一度生成したポップコーンポリマーの増殖抑制効果も、若干認められるものの非常に弱く、他の従来の抑制剤と同様に実用上充分な効果は得られない。

本発明者等は従来の技術のこれ等の欠点を解決すべく種々検討し、従来の欠点を解決した効果の顕著な本発明に到達した。

本発明はモノオレフィン及び(又は)ジオレフィンの回収又は精製系に於て、一般式(1)



(但し、式中のR₁、R₂、R₃は炭素数が5以下のアルキル基を示す)で表わされるトリアルキルアミンオキサイドと、一般式(2)



(但し、式中のR₄、R₅は炭素数が5以下のアルキル基を示す)で表わされるN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンを添加することによりポップコーンポリマーの生成を抑制する方法に関する。

即ち、従来より提案されているN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンのみの添加では実用上充分な効果が得られなかったが、全く驚くべきことに、トリアルキルアミンオキサイドをN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンと併用する事により、少量の添加量で、実用上充分なポップコーンポリマーの増殖抑制効果が得られ、更に、従来の抑制剤では殆ど効果が期待出来なかったポップコーンポリマーの増殖抑制効果、即ち、ポップコーンポリマーの発生している系に於て、其の増殖が抑制され装置の汚染の拡大を防止出来ることを見出したものである。

又、合成ゴムの製造に於ては、製品に本発明の抑制剤が例え微量混入しても製品品質を低下させる事も、色させる事もない。

モノオレフィン及びジオレフィンの蒸溜による

回収又は生成に於ても溜分の製品品質を低下させるものではない。従って、従来の抑制剤では到底得られなかった効果が本発明の方法により得られるものである。

本発明でモノオレフィンとは、例えば、ステレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸及び其のエステル、メタアクリル酸及び其のエステル、酢酸ビニール、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド等であり、ジオレフィンとは、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等である。

本発明で一般式(1)で表わされるトリアルキルアミノキサイドとは、例えば、トリメチルアミノキサイド、トリエチルアミノキサイド、トリ-n-プロピルアミノキサイド、トリイソプロピルアミノキサイド、トリ-n-ブチルアミノキサイド、トリイソアミルアミノキサイド、メチル、ジエチルアミノキサイド、ジメチル、エチルアミノキサイド、メチル、エ

α -アミルヒドロキシルアミン、N-エチル、N-イソアミルヒドロキシルアミン等のであり、これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

本発明のトリアルキルアミノキサイド及びN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンはモノマーの回収又は精製系にいかなる方法に於ても添加可能であるが、例えば単独で別々に、又は混合して溶液として、或いは他の目的の添加剤等と混合して添加する事も可能である。合成ゴムの製造に於ては重合停止時に重合停止剤と混合して添加する事も可能である。

本発明のトリアルキルアミノキサイドの一種又は二種以上の添加量はモノマーの製造に於ては含有するモノマーに対して、又、合成ゴムの製造に於ては使用したモノマーの全量に対し、重量で1~10,000ppm、好ましくは5~1,000ppmである。又、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミンの一種又は二種以上の添加量は1~10,000ppm、好ましくは5~1,000ppmである。

本発明のトリアルキルアミノキサイド及びN,N-

チル、n-プロピルアミノキサイド、メチル、エチル、n-ブチルアミノキサイド、エチル、ジ-n-プロピルアミノキサイド、メチル、ジイソプロピルアミノキサイド、ジエチル、n-プロピルアミノキサイド、ジエチル、イソプロピルアミノキサイド等であり、これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

本発明で一般式(2)で表わされるN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンとは、例えば、N,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジ-n-プロピルヒドロキシルアミン、N,N-ジイソプロピルヒドロキシルアミン、N,N-ジ-n-ブチルヒドロキシルアミン、N,N-ジイソブチルヒドロキシルアミン、N-メチル、N-エチルヒドロキシルアミン、N-エチル、N-n-プロピルヒドロキシルアミン、N-エチル、N-イソプロピルヒドロキシルアミン、N-エチル、N-n-ブチルヒドロキシルアミン、N-エチル、N-イソブチルヒドロキシルアミン、N,N-n-ジアミルヒドロキシルアミン、N,N-ジイソアミルヒドロキシルアミン、N-エチル、N-

-ジアルキルヒドロキシルアミンのいずれも、上記濃度以下の添加量に於てもポップコーンポリマー生成抑制効果は認められるが、充分な効果は得られない。又、上記濃度以上の添加量に於てもポップコーンポリマー生成抑制効果は充分認められるが、実用上不必要である。

本発明の抑制剤の使用条件は特に限定されるものではなく、加圧下に於ても減圧下に於ても使用可能である。又、高温に於ても低温に於ても使用可能であるが、トリアルキルアミノキサイドの種類によっては中には熱分解を受けるものがあり、熱分解を受けるものを使用する場合には熱分解温度以下で使用する必要がある。例えば、トリエチルアミノキサイドに於ては、この熱分解温度は80℃であるのでこの温度以下の使用が好ましい。

以下に実施例並びに比較例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は勿論実施例のみに限定されない。

比較例1～12及び実施例1～17

50mlの耐圧バイアル瓶を窒素ガスで置換し、安定剤不含の精製ステレン30g、ポップコーンポリマー抑制剤の所定量及びシードとしてステレン/ブタジエンのポップコーンポリマー0.5gを入れ、再度窒素ガスで置換後、バイトン栓で密閉し、これにブタジエン3gを注射器で栓を通して注入する。注入後よく混合して60℃の恒温槽に入れ、ポップコーンポリマーが液全体に広がる迄に要した増殖日数を測定した。

比較例を表1に又実施例を表2に示す。

表-1

比較例 No.	抑制剤	添加量(ppm) (対モル量)	増殖日数
1	無添加	0	2.5
2	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	50	3.0
3	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	100	3.5
4	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	500	5.0
5	N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	100	3.2
6	N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	500	4.5
7	ヒドロキノン	500	4.0
8	P-tertデチルフェノール	500	3.2
9	N-メチルアニリン	500	3.5
10	N-エチル-N-フェニルヒドロキシルアミン	500	3.5
11	N,N-ジエチルアニリンオキサイド	500	3.0
12	N-ニトロソジフェニルアミン	500	3.3

表-2

実施例 No.	抑制剤	添加量(ppm) (対モル量)	増殖日数
1	トリメチルアミノキサイド	50	8.0
	N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	100	
2	トリメチルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	200	
3	トリエチルアミノキサイド	10	4.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	50	
4	トリエチルアミノキサイド	10	5.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	80	
5	トリエチルアミノキサイド	50	8.1
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	100	
6	トリエチルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	200	
7	トリエチルアミノキサイド	500	25日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	1000	
8	トリメチルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	200	
9	トリ-n-プロピルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジ-n-プロピルヒドロキシルアミン	200	
10	トリ-n-プロピルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジ-n-イソプロピルヒドロキシルアミン	200	
11	メチル, ジエチルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジ-n-ブチルヒドロキシルアミン	200	
12	トリ-n-アミルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N-メチル, N-エチルヒドロキシルアミン	200	
13	トリイソブチルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N-エチル, N-ブチルヒドロキシルアミン	200	
14	トリ-n-ブチルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジアミルヒドロキシルアミン	200	
15	ジメチル, エチルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N,N-ジイソブチルヒドロキシルアミン	200	

表-2(続)

実施例 No.	抑制剤	添加量(ppm) (対モル量)	増殖日数
16	エチル, ジ-n-プロピルアミノキサイド	100	12日後も殆ど増殖無し
	N-エチル, N-n-プロピルヒドロキシルアミン	200	
17	トリメチルアミノキサイド	50	12日後も殆ど増殖無し
	トリエチルアミノキサイド	50	
	N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	100	
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	100	

比較例13～19及び実施例18～27

50mlの耐圧ガラス瓶を窒素置換し、安定剤不含の精製イソブレン25g、ポップコーンポリマー抑制剤の所定量及びシードとしてイソブレンのポップコーンポリマー0.5gを入れ、再度窒素ガスで置換後、バイトン製パッキングにて密栓し、混合後33℃の恒温槽に入れて、30日間放置した後、開封し、ポップコーンポリマーの重量を測定し、増殖率を計算した。

比較例の結果を表3に、実施例の結果を表4に示す。

表-3

比較例 No.	抑制剤	添加量(ppm) (対モル量)	増殖日数
13	無添加	0	10.0
14	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	500	5.0
15	N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	500	5.5
16	亜硝酸ソーダ	500	8.0
17	tert-ブチルカテコール	500	8.0
18	塩酸ヒドロキシルアミン	500	6.5
19	ヒドロキノン	500	7.0

表-4

実施例 No.	抑制剤	添加量(ppm) (対モル量)	増殖日数
18	トリメチルアミノキサイド	100	1.0
	N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	200	
19	トリエチルアミノキサイド	10	2.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	50	
20	トリエチルアミノキサイド	50	1.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	100	
21	トリエチルアミノキサイド	100	1.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	200	
22	トリエチルアミノキサイド	500	1.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	1000	

時間後もポップコーンポリマーの発生は認められなかった。

表-4(続)

実施例 No.	抑 制 剤	添加量(ppm) (対モル比重量)	増殖日数
23	トリメチルアミノキサイド	100	1.0
	N,N-ジーカーボルビドキシルアミン	200	
24	トリ- <i>n</i> -ブロビルアミノキサイド	100	1.0
	N,N-ジイグロビルヒドロキシルアミン	200	
25	メチル, ジエチルアミノキサイド	100	1.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	200	
26	ジチル, ハーブロビルアミノキサイド	100	1.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	200	
27	メチル, イソプロピルアミノキサイド	100	1.0
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	200	

実施例 28

還流冷却器付のステンレス製ラシヒリングを充填したガラス製精溜塔を 500 ml ガラス製フラスコに取りつけ、安定剤不含の精製 2-ヒドロキシエチルアクリレート 300 g を仕込み、70℃にならるように減圧条件下(約 4 mmHg)で還流操作を行った。

ポップコーンポリマー抑制剤を無添加では 20 分後、精溜塔内にポップコーンポリマーが発生したが、トリエチルアミノキサイド 100 ppm、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン 200 ppm 添加では 12

特許出願人 東海電化工業株式会社
代理人 弁理士 斎藤 武彦
同 同
弁理士 川瀬 良治

手 続 補 正 書

昭和 62 年 4 月 13 日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 56700 号

2. 発明の名称

ポップコーンポリマーの生成抑制法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 東海電化工業株式会社

4. 代理人

107
住所 東京都港区赤坂 1 丁目 1 番 18 号
赤坂大成ビル(電話 582-7161)

氏名 弁理士 (7175) 斎藤 武彦

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書 14 頁の表-4 及び 15 頁の表-4(続) 中の「増殖日数」とあるをそれぞれ「増殖率(倍数)」と補正する。